

## Best Available Copy

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All  
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format  
 Display Selected Free

1. ☐ 3/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0001941090

WPI Acc no: 1980-46999C/198027

Cosmetic compsn. for use e.g. as shampoo - contains cationised silicone with quat. nitrogen

Patent Assignee: LION FAT &amp; OIL CO LTD (LIOY)

Inventor: HASHIMOTO S; ONO T

Patent Family ( 2 patents, 1 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 55066506	A	19800520	JP 1978140849	A	19781115	198027	B
			JP 1978140849	A	19781115		
JP 1987007883	B	19870219				198711	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1978140849 A 19781115

Alerting Abstract JP A

Cosmetic (I) contains 0.7-5.5 wt% of cationised silicone (II) having a quat. N. Pref. (II) is of formula (II), (IV) or (V). In the formulae, m positive n are integers m+n=2-500, e.g. (5-100), x and z are integers 1-10; y is 0 or 1, R1 is 1-4C alkyl or phenyl, R2 is CH3 or C2H5, X is Cl, Br or I, and A is O or S.

(I) gives brightness to hair and make skin soft. It used as shampoo, hair rinse, skin lotion, etc.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: COSMETIC; COMPOSITION; SHAMPOO; CONTAIN; CATION; SILICONE; QUATERNARY; NITROGEN

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A61K-007/00			Secondary		"Version 7<

File Segment: CPI

DWPI Class: A26; A96; D21; E11

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E; A10-E17; A12-V04; D08-B04; D08-B09; E05-E01

Derwent WPI (Dialog® File 352); (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

☒ Select All  
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format  
 Display Selected Free

© 2007 Dialog, a Thomson business

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—66506

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号  
7432—4C

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 化粧料

⑯ 特 願 昭53—140849  
⑰ 出 願 昭53(1978)11月15日  
⑱ 発 明 者 橋本茂  
千葉市花見川 6 の10の504

⑲ 発 明 者 大野透  
春日部市備後須賀1112の12  
⑳ 出 願 人 ライオン油脂株式会社  
東京都墨田区横綱 1 丁目 2 番22  
号  
㉑ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

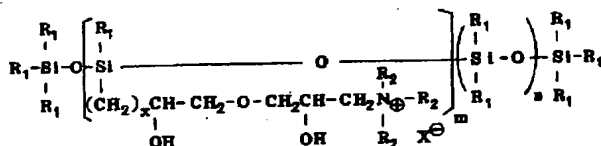
化粧料

2. 特許請求の範囲

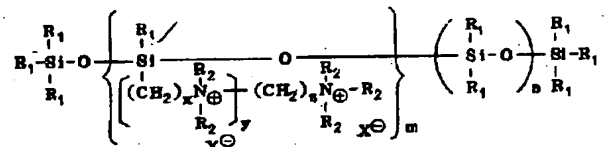
1. 第4級鹽素含有率が0.7～5.5重量%の第4級鹽素含有カチオン変性シリコーンを含有することを特徴とする化粧料。

2. 第4級鹽素含有カチオン変性シリコーンとして、下記一般式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化粧料。

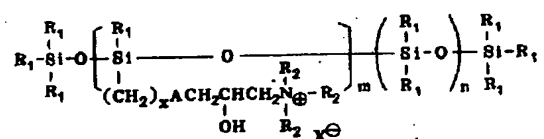
一般式(1)：



一般式(2)：



一般式(3)：



ただし、各一般式中、

m, n は1以上の整数でmとnの合計は2～500、x, y は1～10の整数、y は0または1の数、R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>～のアルキル基またはフェニル基、R<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、XはCl、BrまたはI、AはOまたはS原子。

3. 発明の詳細な説明

この発明は第4級鹽素含有カチオン変性シリコーンを含有する新規な化粧料に関するもので

あり、さらに詳しくは、毛髪に対しては光沢付与をはじめ卓越した髪仕上げ効果を奏するとともに、皮膚に対しては滑らかさやしつとり感を与える化粧料に関する。

最近のヘアケア製品は毛髪を健康な状態を保つため、種々の添加物が配合されている。

たとえば市販のヘアクリーム、オイル、ローションの中には天然オイル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、シリコン油などを界面活性剤で可溶化もしくは乳化分散せしめたものが知られており、これらは毛髪の表面に均一なフィルムを形成することによつて艶をよくするとともに、ブラッシングや櫛けつりの際の機械的な摩擦から毛髪を保護することを主眼とした商品である。

しかしながら、これらの商品ではある程度の光沢を得ることはできるが、毛髪にべたつきが生じたり仕上り感に難があつて、とりてい満足すべきものではない。

またシャンプーの分野では、過度の脱脂によ

つてもたられる髪のばさつきや艶落ちを補正するために、高級アルコール、ラノリン、高級脂肪酸エステル、蛋白分解物などを添加することが行なわれている。

しかし、これらの添加物は、毛髪に付着する前に主活性剤によつて洗い流されてしまい、所期の効果を十分発揮できないのが実情である。

そこでこうした問題を改善するため、つぎのような化合物を添加する研究ないし試みが行なわれている。

#### (イ) 水溶性高分子物質

たとえばポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸塩など毛髪との親和性を有する化合物をシャンプーに配合することによつて、洗髪すすぎ後のコンディショニング効果を発揮させる研究が進められている。なかでも、カチオン性高分子物質は毛髪表面に対する親和性が高いと言われている。

この種のシャンプーが良好なコンディショニング効果を奏するのは、毛髪の等電点がpH 4～

6であり、通常のシャンプー（pH 7近傍）で洗淨すると毛髪表面はマイナスに荷電し、カチオン性高分子物質が毛髪表面とイオンの強く吸着されるからである。しかしこの種のシャンプーは良好なコンディショニング効果に拘らず、髪の光沢をよくする効果については、何も期待できない。

#### (ロ) シリコン系化合物

一般にシリコンおよびシリコン誘導体は髪に光沢と潤滑性を与え、エモリエント効果を発揮することが知られている。しかも流動パラフィンなどに比較し、さらりとした感触を与え且つべたつきもないことから、ヘアスプレーやスクンクリーム、スクンローションに応用されている。ただ、難点なのはこれらシリコン化合物が水溶性に劣ることと、それ故にヘアケア製品への応用も限られた範囲に留まつている。

それに対し、最近市場に登場したシリコンとグリコールとの共重合体は上記の欠点を改善し、シャンプー、リンス、ヘアローション等に添加

使用した場合は、毛髪にさらりとした感触と艶を与えるものと期待されている。

しかし実際には十分な髪仕上げ効果を奏するものではない。つまりシャンプーやリンスなどに応用した場合、シリコン化合物の水溶性と吸着量とは相反する傾向がみられ、上記共重合体も毛髪への吸着量は十分なのである。

この発明者らは、髪に対しすぐれた光沢を与え、べたつきもなく、すぐれた仕上り感が得られるとともに、皮膚に対してはしつとり感と滑らかさを与える化粧料の研究開発に努めた。

そして、この目的達成にそれまでは問題解決困難とされていたシリコン系化合物に着目し、その性質上の限界を打破すべく新規化合物の合成と化粧料成分としての応用研究を重ねた結果、ここに第4級窒素含有カチオン変性シリコンが化粧料添加成分として卓越した効果を有することを発見することができた。

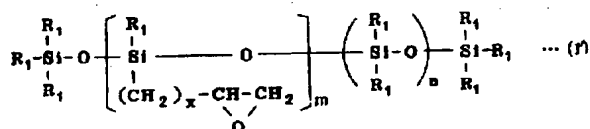
すなわち、この発明の化粧料は第4級窒素含有カチオン変性シリコンを含有することを特

微とするもので、シャンプーやリンス等のヘアケア製品とするときは、一般に上記変性シリコンを0.1～7%（重量基準）、スキャンローション等のスキャンケア製品とするときは、上記変性シリコンを0.5～10%、夫々配合することが好ましい。

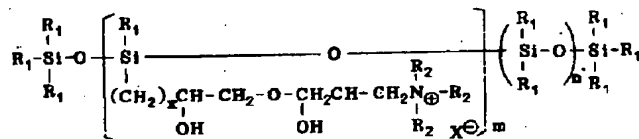
以下、第4級窒素含有カチオン変性シリコンの詳細からこの発明を具体的に説明する。

この発明では適当量の第4級窒素を含有するシリコン、すなわち、第4級窒素含有量が0.7～5.5%の範囲のカチオン性のシリコンであれば、多少の構造の違いはあれ、発明の効果を共有するものと考えられるが、とくに好ましいのは、つぎに挙げる一般式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物であり、これらは2種以上を混合使用しても何ら差支ない。

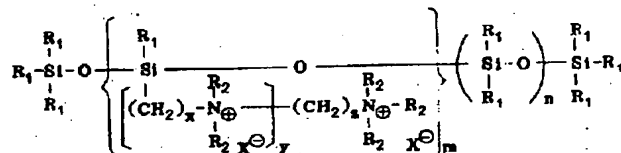
一般式(1)：



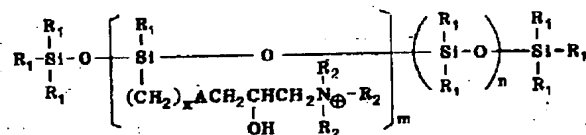
このエポキシ変性シリコンをイソプロパノールに溶解せしめ、微量の水酸化ナトリウムを添加し、さらに4級化剤のグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液を加えてこの混合液を加温し、最後に塩酸-イソプロパノール



一般式(2)：



一般式(3)：



ただし、各一般式中、 $m$ 、 $n$ は1以上の整数で $m$ と $n$ の合計は2～500好ましくは5～100、 $x$ 、 $y$ は1～10の整数、 $z$ は0または1の数、 $R_1$ は $C_1 \sim 4$ のアルキル基またはフェニル基、 $R_2$ は $CH_3$ または $C_2H_5$ 、 $X$ は $Cl$ 、 $Br$ または $I$ 、 $A$ は $O$ または $S$ 原子。

7

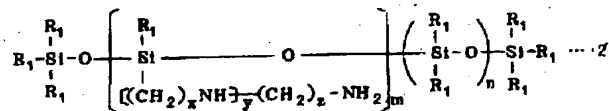
8

上述した一般式の第4級窒素含有シリコンを製造するためには、出発原料として通常のシリコンではなく、これにアミノ基、水酸基、エポキシ基、チオール基などを導入したブロック重合型またはランダム重合型変性シリコンが必要であり、この変性シリコンを適当な条件下で4級化剤と反応させることによつて、目的生成物を合成することができる。

たとえば一般式(1)の化合物を合成するには、出発原料として一般式(1')のエポキシ変性シリコンを用いればよい。

水溶液を加えて調整すれば、一般式(1)の化合物を調製することができる。

また、一般式(2)の化合物を合成するには、出発原料として下記一般式(2')で示されるアミノ変性シリコンを用いればよい。



このアミノ変性シリコンをイソプロパノールに溶解せしめ、微量の水酸化ナトリウムを添加し、4級化剤のアルキルハライドを加え、さらに系内の $pH$ がアルカリとなるよう重曹を添加し、100℃、4～4.5気圧で2～3時間反応させ、この反応混合物を濾過すれば、目的生成物を得ることができる。

さらに一般式(3)の化合物を合成するには、出発原料として下記一般式(3')で示される水酸基変性またはチオール変性シリコンを用いればよい。

含有シリコーンと同様の発明の効果を実現する複合塩を形成できるのであり、むしろ同シリコーンとの相容性の点では、すぐれていると言える。

(b) リンス

第4級窒素含有変性シリコーンは、リンスの必須成分であるジステアアシルジメチルアンモニウムクロライド、ステアアシルトリメチルアンモニウムクロライド、その他の陰イオン界面活性剤と共存し、毛髪の通りおよび艶をよくし、毛髪をさらつとした感触に仕上げる。

これは、毛髪の等電点がpH 4~6でシャンプー後の毛髪表面はマイナスに荷電するため、リンス中の第4級窒素含有変性シリコーンがいわゆるクーロン力によつて毛髪表面に強く吸着され、毛髪一本一本が多量の第4級窒素含有変性シリコーンで均一に被覆されるためである。

#### (c) クリーム

第4級窒素含有カチオン変性シリコーンはノニオン界面活性剤によつて水に溶解させたり乳化させると、通常のシリコーンに比較し溶解の

場合には良好な透明性が得られ、また乳化の場合には、均一なエマルジョンが得られる。したがつてこの発明のスキンケア製品は、外観を損なうことなくすぐれた使用感と仕上がり感を得ることができる。しかも皮膚への吸着が継続的になされるので、長時間にわたつて皮膚をしつとりと滑らかに保つことができる。

以上を要約すると、この発明の化粧料は第4級窒素含有カチオン変性シリコーンを含むため、毛髪に適用した場合は、べたつきのない快い使用感と毛髪にすぐれた光沢を与え、ともに、皮膚に対しては滑らかさとしつとり感を与える、高度の商品価値を誇るものである。

つぎに実施例を挙げてさらに具体的にこの発明を説明する。

なお、実施例で行なつた試験法を説明すると、

#### 1) 起泡力

試料の6%水溶液20ml(40℃)を100mlの栓付きシリンドに採取し、これに人工汚垢として液体ラノリン0.2%を加え、10秒間に

20回の割合で上下に振盪し、1分後の泡量を測定する。

#### 2) 毛髪のきしみ感の無さ(なめらかさ)

前もつて毛束5g(25cm長)を洗浄したのち、エタノールでソックスレ-抽出しておく。

この毛束を試料の6%水溶液300ml中に1分間上下に攪拌しながら浸漬し、そのあと水道水300mlで毛束をすすぎ洗いし、この毛束について下記の評価基準で官能評価する。

#### 評価基準

◎：市販シャンプーに比べ大変なめらかである

○： ” ややなめらかである

△： ” 同程度に ”

×： ” なめらかさが劣る

#### 3) 毛髪の通り性、光沢、しつとり感

◎項と同様にして調整した毛束について、下記の評価基準に基づいて官能評価を行なう。

++：非常によい

++：よい

+-：標準(一般の市販品と同じ)

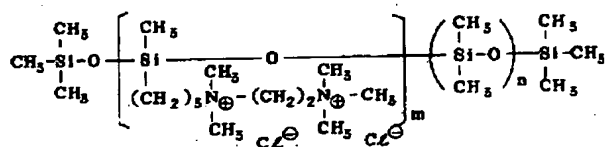
-：やや不良

--：不良

#### 実施例1

表1に示す配合組成に従つて11種のシャンプー組成物を調製し、カチオン変性シリコーンの添加量による使用感、使用後の性艶に及ぼす影響を調べた。

なお、カチオン変性シリコーンの一般式は

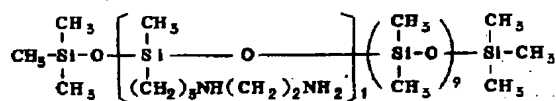


で示され、各試験例で使用したカチオン変性シリコーンの一般式中のmおよびnは、次表に示すとおりである。

試験例番号	m	n
4	1	9
5	1	79
6	1	49
7	1	1
8	1	0
9	1	9
10	1	9
11	1	9

さらに、カチオン変性シリコンの製造方法を  $m=1$ 、 $n=9$  の場合について示すと、下記のとおりであり、他の試験例のカチオン変性シリコンの製造法もそれに準じた。

構造式



で示されるアミノ変性シリコン100gと、イソプロピルアルコール90gと、フレーク苛性ソーダ20gと、炭酸水素ナトリウム18gとを均一に混合し、オートクレーブ中で100℃

に加熱、さらにこの中に系内の圧力が4kg/cm<sup>2</sup>となるよう4酸化剤のメチルクロライドを大過剰に添加し、反応を100～110℃で3時間進行せしめ、反応終了後の内容物を希塩酸でpH7に調整し、その後イソプロピルアルコールを大過剰に添加することにより副生成物の無機塩を析出させ、それを再過したのち、トッピングによつて未反応のメチルクロライドと大過剰のイソプロピルアルコールを反応生成物から除去した。

表 1

試験例	試験例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LES-Na #1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
OS-Na #2											
OS-1/2Mg #3											
エナジュームCNE #4											
IPM #5											
流動パラフィン											
セタノール		1.0									
メチルポリシロキサン				1.0							
カチオン変性シリコン (第4試験例含有率%)				1.0 (2.5)	1.0 (0.4)	1.0 (0.7)	1.0 (5.2)	1.0 (6.0)	1.0 (2.5)	1.0 (2.5)	1.0 (2.5)
純水											
純水	25	23	17	25	22	25	25	25	40	65	30
乾燥力(%)	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
きしみ感の無さ (なめらかさ)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
揮発性	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
光沢	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
しつとり感	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

(注) \*1:オキソ法合成C<sub>12</sub>~13脂肪族アルコール3モルエトキシエチルエーテルのNa塩

\*2:アルファオレフィンスルホン酸のNa塩

\*3: 1/2Mg塩

\*4:2-アルキル-N-カルキエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン(アルキル;キシ脂肪族基)

\*5:シリシチン酸イソプロピルエーテル

\*6:つぎの構造式を有する。





# 手続補正書

昭和 54. 3. 6

特許庁長官 館 谷 恭 二 殿

## 1. 事件の表示

特願昭53-140849号

## 2. 発明の名称

化 粧 料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(692) ライオン油脂株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル  
〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁護士 鈴 江 武 彦

## 5. 自発補正

## 6. 補正の対象

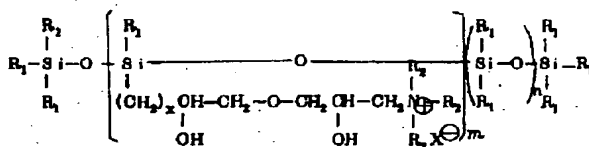
明 細 書

特開昭55-66506(8)

## 補正の内容

- (1) 明細書の第8頁第1行～第4行に記載された一般式(1)の構成を下記のように訂正する。

記



- (2) 同第15頁第8行～第9行の「陰イオン界面活性剤」を「陽イオン界面活性剤」に訂正する。

- (3) 同第16頁第5行の「接続的」を「継続的」に訂正する。

- (4) 同第21頁の注)の\*6に記載された構造式を下記のように訂正する。

記

